

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-015902

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 07-182213

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1995

(72)Inventor : MATSUMURA YASUO
SATO SHUJI
NAKAGAWA ERIKO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the control of particle size distribution and to ensure satisfactory developing performance and transferability by mixing a bonding resin with a colorant in a solvent immiscible with water and dispersing the resultant compsn. in an aq. medium in the presence of a specified hydrophilic inorg. dispersant.

CONSTITUTION: A bonding resin is mixed with a colorant in a solvent immiscible with water, the resultant compsn. is dispersed in an aq. medium in the presence of a hydrophilic inorg. dispersant having 10-50m²/g BET specific surface area coated with a polymer having carboxyl groups and the solvent is removed from the resultant suspension by heating and/or under reduced pressure. Silica, alumina, titania, calcium carbonate, magnesium carbonate, tricalcium phosphate, clay, diatomaceous earth or bentonite may be used as the inorg. dispersant. The polymer having carboxyl groups is typically acrylic acid resin, methacrylic acid resin, fumaric acid resin or maleic acid resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3344169

[Date of registration] 30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁴ G 03 G 9/087	識別記号	庁内整理番号	F I G 03 G 9/08	技術的示箇所 3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)				
(21) 出願番号 特願平7-182213	(71) 出願人 000005488 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番2号 松村 保雄			
(22) 出願日 平成7年(1995)6月27日	(72) 発明者 神奈川県南足柄市竹松800番地 富士ゼロ ックス株式会社内 佐藤 修二 (72) 発明者 神奈川県南足柄市竹松800番地 富士ゼロ ックス株式会社内 中川 江利子 (72) 発明者 神奈川県南足柄市竹松1800番地 富士ゼロ ックス株式会社内 (74) 代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)			

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染を低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合には、高面質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 静電荷像現像用トナーの製造方法は、着色剤と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積1.0ないし5.0²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積1.0ないし5.0²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積1.0ないし5.0²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積1.0ないし5.0²/gの珪水性無機分散剤および粘着調整剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積1.0ないし5.0²/gの珪水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させ、次いで加熱および/または減圧により溶剤を除去することによって製造された粒子よりなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法等、静電荷像を経て画像情報を実現する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、感光工組により感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で現像し、トナー像の転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤とがあるが、そのトナーの製造は、通常、熱可塑性樹脂を原料、帯電制御剤、ワックス等の離型剤と共に溶融混練し、冷却後、微粉砕し、さらに分級する造粒粉砕法が使用されている。これ等のトナーには、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子が添加されトナー粒子表面

2

に付着させる。

【0003】 通常の造粒粉砕法では、トナーの形状およびトナーの表面構造は不定形であり、使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により微妙に変化するものの、意図的なトナー形状および表面構造の制御は困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いたトナーの場合、現像機における機械力などにより、さらに粉砕されて微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりすることおいては、微粉がキャリア表面に固着して現像剤の帯電劣化が加速されたり、一成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナーの飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じ易くなった。また、ワックス等の離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによって、表面に離型剤が露出して現像に際して塵埃が付与とすることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与された、やや粉砕しにくい樹脂とポリエチレンワックスとの組み合わせでは、トナー表面に、ポリエチレンの露出が多くなれる。これらは定着時の離型性や感光体上から未転写トナーを除去するクリーニング性の点では有利であるものの、表面のポリエチレンワックスが機械力により容易に移行するために、現像ローラー、感光体およびキャリアの表面汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

【0004】 また、トナー形状が不定形であることにより、流動性助剤の添加によっても流動性が十分でなく、使用中に機械力によりトナー表面の微粒子がトナー内部に移動して、経時的に流動性が低下し、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐために、さらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点の発生や助剤粒子の飛散を生じるとの問題が生じる。

【0005】 一方、造粒粉砕したトナーを球形にする、流動性助剤のトナー表面への移動の影響も少なくなるため、耐久性が高まる。また、通常、現像や転写工程における粒径選別性が緩和されるために、現像剤の特性が高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に渡して再使用するトナーサイクル現象では、現像剤の耐久性に改善効果が薄い。また、完全に球形化しなくても、粉砕法により得られるトナーの表面を得るかにしたり、突起部を丸めるように変形させても類似の効果が得られることが多い。トナーの球形化または変形化処理の例としては、ハイブリダイザー等による機械力によるものや、熱風処理などの乾式処理方法が一般的である。しかしながら、前者は単位重量当りの処理時間が多くかかりすぎたり、熱可塑性樹脂の種類によっては、十分に球形化が進まないなどの問題があり、また、後者は、処理時

る。本発明において使用されるカルボキシ基を有する重合体の具体例としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマール酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等が代表的なものとしてあげられ、これらに構成するモノマーであるアクリル酸、メタクリル酸、フマール酸、マレイン酸等の単体重合体のみならず、それらを他のビニルモノマーと共重合させた重合体を使用することもでき、また、カルボキシ基は、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の塩形態になってもよい。上記親水性無機分散剤の粒子表面をこれらカルボキシ基を有する重合体で被覆する方法としては、これら重合体を水に溶解し、親水性無機分散剤を添加して、混合、乾燥、粉砕する、または親水性無機分散剤の溶解時に、乾燥状態で混合する方法を用いることができる。カルボキシ基を有する重合体の被覆量は、0.01重量%～5.0重量%、好ましくは、0.03重量%～3.0重量%の範囲である。

【0021】本発明においては、上記の水系媒体中に、さらに粘度調整剤を添加してもよい。粘度調整剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等をあげることができる、一般に2～40重量%までの範囲で添加するのが好ましい。また、分散安定性を高めるために、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェニルエチレンオキサライド付加物系、多価アルコール系等の非イオン界面活性剤等が使用できる。

【0022】本発明において、分散処理は、上記表面被覆された親水性無機分散剤を水性媒体中に、0.05重量%～5.0重量%、より好ましくは、0.2重量%～3.0重量%の範囲の濃度になるように含ませ、攪拌することによって行えばよい。親水性無機分散剤の添加は、あらかじめ水系媒体中に添加しておいてもよいが、

【0023】上記のようにして得られた懸濁液は、所望に応じて水系媒体によって希釈する。水系媒体としては純水が好ましい。希釈は、希釈後のトナー濃度が2～40重量%の範囲になるように行うのが望ましい。それによりトナー粒子の割合を効果的に防止することができる。

【0024】次いで、得られた懸濁液を、最終の工程において、加熱および/または減圧して溶剤を除去する。加熱は乾やかな状態で、一般に50℃～90℃の温度で1～6時間保持することによって行うのが好ましい。また、減圧は、6.1×10⁴Pa(460mmHg)または、好ましい。溶剤が蒸散により除去された後、懸濁液を希釈し、濾過し、水洗し、必要に応じて、解砕・篩分することにより、所望のトナーを得ることができる。なお、親水性無機分散剤として、例えば、炭酸カルシウムあるいはリン酸カルシウム等が使用された場合には、懸濁液に塩酸あるいは水酸化ナトリウム等を添加して形成されたトナー粒子表面に付着している親水性無機分散剤を溶解させるのが好ましい。

【0025】本発明においては、得られるトナーは、粒子径が制御された球形の形状を有するものであるが、特に体積平均粒子径が3～9μmの範囲に制御されたものが好ましい。

【0026】
【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に何等限定されるものではない。以下の、説明において「部」はすべて「重量部」を意味する。また、粒子径およびその分布の測定に関しては、コーンターカウンタ-TA2型（コーンター社）を用いて行った。

実施例1
スチレン-*n*-ブチルメタクリレート樹脂
(共重合比80:20、三洋化成社製)
(Mn=9000、Mw=120000、Tg=62℃)
ポリエチレンワックス微粉末(分子重80000)
(商品名:800P、三井石油化学社製)
カーボンブラック(BPL、キャボット社製)
顔料用高分子分散剤(商品名:ソルスパース、ICI社製)
酢酸エチル

投入し、ホモキヤリアによって3時間分散処理した。その後、ウォーターベースにおいて70℃に保持し、スリーワンモーターにて精練しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径7.5μmの粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、5μm以下の数百分率で8.5%であり、20μm以上の体積百分率が0.1

%であって、非常に狭い粒径分布を有するものであった。またその形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、僅かに一部分凹陥を有する規則性のない球形を示すものであることが確認された。

【0027】その後、ウォーターベース中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸500gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ(比表面積換算値12nm)0.6%を添加し、また、平均粒径65μmのフレイタキアと5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。この現像剤について、ブラシクリーニン樹脂を配した複写機(Vivace500改造機、富士ゼロックス社製)によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは99%の転写効率を示した。また、球形トナーについて繰り返し使用して、連続走行試験を行ったところ、15万枚コピーを行っても画質は良好であり、現像剤中のトナー疎雑微粉を定量化したところ、初期の状態と殆ど差がなく変化が認められなかった。

【0028】比較例1
実施例1における炭酸カルシウムを、BET比表面積8m²/gのものに変更した以外は、同一の条件でトナーを製したところ、得られたトナーの体積平均粒子径は12.5μmであり、5μm以下の数百分率は17.5%であり、20μm以上の体積百分率は5.2%であり、広い粒径分布を有していた。このトナーを用いて同様に連続走行試験を実施したところ、5万枚複写後には背景汚れと濃度低下が認められ、現像剤中のトナー微粉量が38%まで増加していた。

【0029】比較例2
また、BET比表面積18m²/gで表面被覆処理を行っていない炭酸カルシウムを用いて実施例1と同様の条件でトナーを製したところ、得られたトナーの体積平均粒子径は14.5μmであり、5μm以下の数百分率は13.5%であり、20μm以上の体積百分率が7.4%であり、広い粒径分布を有していた。また、解砕後、43μm網上に残留するものが40%以上あり、収率が著しく低下した。

【0030】実施例2
ポリエステル樹脂(ビスフェノール系樹脂、花王社製)
(Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃)
カーボンブラック(BP1300、キャボット社製)
顔料用高分子分散剤(商品名:ソルスパース、ICI社製)
酢酸エチル

5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機(Vivace500改造機、富士ゼロックス社製)によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは98.0%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して連続走行試験を行ったところ、10万枚コピーを行った後も画質は良好であった。

【0032】比較例3
実施例2におけるリン酸カルシウムを、BET比表面積55m²/gのものに変更した以外は、同一の条件でトナーを製したところ、得られたトナーの体積平均粒子径は4.5μmであったが、電子顕微鏡による断面観察の結果、塩酸添加洗浄後もトナー中にリン酸カルシウム粒子が残留していることが判明した。このトナーに疎水性シリカ(比表面積換算値12nm)0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフレイタキアと同様に混合して現像剤を得た後、実施例2と同様の連続走行試験を行ったところ、7万枚の複写でやや画質低下の低下が認められた。

【0033】実施例3
疎水性シリカ(比表面積換算値12nm)0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフレイタキアとポリエステル樹脂(ビスフェノール系樹脂、花王社製)
(Mn=4000、Mw=30000、Tg=62℃)
カーボンブラック(BP1300、キャボット社製)
顔料用高分子分散剤(商品名:ソルスパース、ICI社製)

投入し、ホモキヤリアによって3時間分散処理した。その後、ウォーターベースにおいて70℃に保持し、スリーワンモーターにて精練しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径7.5μmの粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、5μm以下の数百分率で8.5%であり、20μm以上の体積百分率が0.1

る。本発明において使用されるカルボキシ基を有する重合体の具体例としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマール酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等が代表的なものとしてあげられ、これらに構成するモノマーであるアクリル酸、メタクリル酸、フマール酸、マレイン酸等の単体重合体のみならず、それらを他のビニルモノマーと共重合させた重合体を使用することもでき、また、カルボキシ基は、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の塩形態になってもよい。上記親水性無機分散剤の粒子表面をこれらカルボキシ基を有する重合体で被覆する方法としては、これら重合体を水に溶解し、親水性無機分散剤を添加して、混合、乾燥、粉砕する、または親水性無機分散剤の溶解時に、乾燥状態で混合する方法を用いることができる。カルボキシ基を有する重合体の被覆量は、0.01重量%～5.0重量%、好ましくは、0.03重量%～3.0重量%の範囲である。

【0021】本発明においては、上記の水系媒体中に、さらに粘度調整剤を添加してもよい。粘度調整剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等をあげることができる、一般に2～40重量%までの範囲で添加するのが好ましい。また、分散安定性を高めるために、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェニルエチレンオキサライド付加物系、多価アルコール系等の非イオン界面活性剤等が使用できる。

【0022】本発明において、分散処理は、上記表面被覆された親水性無機分散剤を水性媒体中に、0.05重量%～5.0重量%、より好ましくは、0.2重量%～3.0重量%の範囲の濃度になるように含ませ、攪拌することによって行えばよい。親水性無機分散剤の添加は、あらかじめ水系媒体中に添加しておいてもよいが、

【0023】上記のようにして得られた懸濁液は、所望に応じて水系媒体によって希釈する。水系媒体としては純水が好ましい。希釈は、希釈後のトナー濃度が2～40重量%の範囲になるように行うのが望ましい。それによりトナー粒子の割合を効果的に防止することができる。

【0024】次いで、得られた懸濁液を、最終の工程において、加熱および/または減圧して溶剤を除去する。加熱は乾やかな状態で、一般に50℃～90℃の温度で1～6時間保持することによって行うのが好ましい。また、減圧は、6.1×10⁴Pa(460mmHg)または、好ましい。溶剤が蒸散により除去された後、懸濁液を希釈し、濾過し、水洗し、必要に応じて、解砕・篩分することにより、所望のトナーを得ることができる。なお、親水性無機分散剤として、例えば、炭酸カルシウムあるいはリン酸カルシウム等が使用された場合には、懸濁液に塩酸あるいは水酸化ナトリウム等を添加して形成されたトナー粒子表面に付着している親水性無機分散剤を溶解させるのが好ましい。

【0025】本発明においては、得られるトナーは、粒子径が制御された球形の形状を有するものであるが、特に体積平均粒子径が3～9μmの範囲に制御されたものが好ましい。

【0026】
【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に何等限定されるものではない。以下の、説明において「部」はすべて「重量部」を意味する。また、粒子径およびその分布の測定に関しては、コーンターカウンタ-TA2型（コーンター社）を用いて行った。

実施例1
スチレン-*n*-ブチルメタクリレート樹脂
(共重合比80:20、三洋化成社製)
(Mn=9000、Mw=120000、Tg=62℃)
ポリエチレンワックス微粉末(分子重80000)
(商品名:800P、三井石油化学社製)
カーボンブラック(BPL、キャボット社製)
顔料用高分子分散剤(商品名:ソルスパース、ICI社製)
酢酸エチル

投入し、ホモキヤリアによって3時間分散処理した。その後、ウォーターベースにおいて70℃に保持し、スリーワンモーターにて精練しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径7.5μmの粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、5μm以下の数百分率で8.5%であり、20μm以上の体積百分率が0.1

上記組成の成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリメタクリル酸(数平均分子量3000)で被覆したBET比表面積30m²/gのリン酸三カルシウム(リン酸ナトリウムと塩化カルシウムから被覆して作製)0.6%を含む水溶液400gに投入し、ホモキサーによって7分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターパス中において70℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径8.2μmのほぼ球形の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、4μm以下の数百分率が14.5%であり、20μm以上の体積百分率が0%であって、実施例2に比べるとやや広い粒径分布を有するものになったが、問題のない範囲であった。

【0034】その後、ウォーターパス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸800gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ(比表面積換算径12nm)0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフエライトキャリアと5:9.5の重量比で混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機(Vivace500改速機、富士ゼロックス社製)によって転写効率の評価を行ったところ、

ろ、この球形トナーは97.3%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して連続走行試験を行ったところ、8万枚コピーを行った後も画質は良好であった。

【0035】

【発明の効果】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた超微粉をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m²/gの疎水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させるから、形成されるトナー粒子の合一化が阻止されると共に、粒径分布の制御が容易になり、狭い粒径分布の球形トナーを得ることができる。また、トナーに離型剤を内添した場合には、離型剤が懸濁粒子表面に露出するのを効果的に制御することができ、例えば、パラフィンワックスなどの疎水性離型剤を使用した場合、分散時粒子内部に取り込まれて最終的に粒子表面への露出を殆どなくすることができる。したがって、本発明の方法によって得られる静電荷像現像用トナーは、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニンク性と、キャリアおよび融光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合には、高画質の複写像を安定して形成することが可能である。